

一种高强高韧镁合金及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种铸造镁合金及其制备技术。本发明的目的是通过采用合金化和热处理等手段制备一种低成本、高强度高韧性铸造镁合金。本发明不仅适用于金属型永久模铸造，同样适用于砂型铸造、压力铸造、挤压铸造等工艺。

背景技术

作为一种轻金属材料，镁合金具有许多优点，比如高比强度，极好的机加工及铸造性能、良好的阻尼特性、尺寸稳定性以及电磁屏蔽能力等。由于具有以上特性，镁合金部件已被广泛地应用于许多工业部门，包括汽车制造业，3C产品（计算机、通信、消费类电子）制造业，军工部门等。近年来，由于日益紧迫的汽车减重需求，镁合金的低密度使得它在交通运输领域再次产生了极强的吸引力。镁合金的需求出现了一个快速增长期。

然而，相对铝合金来说，较弱的强度和 / 或塑性严重限制了镁合金的应用（例如，轻型汽车轮毂等方面的应用等，同时需要高强度、高韧性）。表1给出了一些典型商用铸造镁合金的拉伸力学性能。

表 1 典型铸造镁合金的拉伸力学性能

合 金	成分 (重量百分比)					拉伸性能		
	Al	Zn	Mn	Zr	其它	$\sigma_b(\text{MPa})$	$\sigma_{0.2}(\text{MPa})$	$\delta_5(\%)$
(压铸)								
AM60	6.0	-	0.3	-	-	220	115	8
AZ91	9.0	0.7	0.3	-	-	230	150	3
(铸造)								
ZE63	-	5.8	-	0.7	2.6RE	300	190	10

从表1中可以看出，目前应用量最大的压力铸造AZ91合金，具有较高的强度，但是相对较低的塑性限制了它的应用。此外，虽然AM60合金具有较高的塑性，但是不太高的强度也限制了它们的大量应用。尽管有少量的镁—稀土合金同时具有高强度和高韧性，例如ZE63，但是过高的成本以及复杂的热处理工艺使得这些合金难以大面积应用。由于提高镁

合金的强度和塑性是进一步扩大镁合金应用范围的关键所在，因此，研制一种低成本、高强高韧镁合金是非常迫切的任务。

尽管已有许多提高镁合金拉伸力学性能的尝试，但是其中的大部分工作集中在提高镁合金的高温拉伸力学性能方面，而这些合金常温力学性能的提高是有限的。例如，欧洲专利0879898A1公开了一种具有优异高温性能和压力铸造性能的镁合金，但是该发明所公开的合金却具有较低的室温强度（抗拉强度 < 230 MPa）和塑性（延伸率 < 5%）。美国专利20030084968A1公开了一种高强抗蠕变镁合金，但是该发明所公开的合金也是具有较低的室温塑性（延伸率 < 5%）。美国专利6139651公开了一种高温应用的镁合金，但是该发明所公开的合金的室温强度和塑性均不理想。尽管有少数专利得到了一些有前景的高强高韧镁合金，比如美国专利20010055539A1，更加理想的室温高强高韧镁合金的研制还需要进一步展开。

近年来，尽管微量元素（稀土元素、铍、铋、锆、铈元素等）在镁合金中的作用进行了较多的研究，但是大部分工作集中在商业镁合金的改性以及提高合金的抗蠕变性能上。例如，中国专利CN1401804公开了一种抗热镁合金，该合金含有2-10 wt%（重量百分比，下同）的铝，0.2-2 wt%的锌，0.1-0.6 wt%的锰，0.1-2 wt%的铋，0.1-1.5 wt%的铈，其它为镁。欧洲专利1241276公开了一种抗蠕变镁合金，该合金含有1.5-4.0 wt%的铝，0.5-1.8 wt %的硅，0.05 -0.6 wt %的稀土，0.005-1.5 wt%的锆或铈，镁为平衡余量。中国专利CN1341767公开了一种多组元车用抗热镁合金及其铸造工艺，该合金含有5-7 wt%的铝，0.5-1.0 wt%的锌，0.6-1.5 wt%的硅，0.4-0.7 wt%铈，0.1-0.3 wt%的稀土，0.002 wt%的铍，镁为平衡余量。

在大量文献分析的基础上，我们注意到在中等铝含量、中等锌含量的镁—铝—锌三元可压力铸造区，如果采用适当的微量元素该性，再加以合适的热处理，可能存在开发出低成本、高强高韧镁合金的潜力。结果，我们发现了一些具有这些特性的镁合金，下面将详细讨论。

发明内容

本发明的主要目的在于通过合理选择合金化元素以及采用合适的热处理手段，提供一种兼具高强度和高韧性的铸造镁合金。

本发明的第二目的在于该法制备的镁合金不仅适用于永久模铸造，而且适用于砂型铸造、压力铸造、挤压铸造等工艺。

本发明的第三目的在于该法制备的镁合金不仅具有优异的室温力学性能，某些合金还会具有出色的高温力学性能。

本发明的第四目的在于该法制备的镁合金除了具有上述特点外，合金的生产成本较低。

5 本发明最重要的发现在于：中等铝含量以及中等锌含量构成了高强高韧镁合金基础体系；微量元素的加入以及合适的热处理工艺进一步使合金达到了最佳力学性能。

按重量百分比计，本发明合金中的铝含量为3~9 wt%；锌含量为3.5~9 wt%；锰含量为0.15~1.0 wt%；锑含量为0.01~2 wt%；镁含量为平衡余量；合金中还可以进一步含有0~2 wt%的富锑混合稀土、钙、硅三者之一的某种元素。

10 本发明的增强增韧机理如下：1)、元素的固溶强化机制。2)、二次析出相强化机制：随着锌含量的增加， $Mg_{17}Al_{12}$ 相逐渐减少，同时Mg-Al-Zn三元相以及镁锌二元相逐渐增加；此外，加入Mn、Sb等微量元素后，根据会产生新的颗粒增强相或颗粒如Al-Mn， Mg_3Sb_2 等。3)、某些元素的加入（例如锑）还会细化晶粒以及分布在晶界上的连续脆性二次析出相，从而起到提高合金的强度、塑性以及铸造性能的作用。4)、合适的热处理工艺会通过
15 调整二次析出相的数量和形状从而进一步提升合金的力学性能。

铝 (Al) : 3~9 wt%

铝元素不仅对于提高镁合金的室温强度和硬度来说是非常有效的，而且通过加宽合金的凝固区间使得镁合金更易于铸造。为了取得明显的强化效果，合金中的铝含量应该至少3wt%；但是，过高的铝含量会对合金的塑性产生不利影响。因此，本发明中合金的铝含量的最高上限定为9 wt%。
20

锌 (Zn) : 3.5~9 wt%

在镁合金中，锌元素是除铝之外的另一种重要合金元素。在本发明中锌和铝共同用来提高合金的室温强度和铸造性能。然而，众所周知，在镁铝锌合金体系中，若锌和铝的匹配不合适，将会增大合金的热裂倾向性，恶化铸造成型性能。本发明根据镁—铝—锌三元合金体系的压铸性能与铝锌含量的关系（参见附图1），通过选择合适的铝、锌含量，并且在某些微量元素（例如锑）的作用下，从而在保证合金压铸性能的基础上得到了较低热裂倾向的镁合金。因此，本发明合金中的锌含量最少应为3.5 wt%。此外，由于过高的锌含量会降低合金的塑性，最高的锌含量不应超过9 wt%。
25

锰 (Mn) : 0.15~1 wt%

本发明合金中锰元素以铝—锰中间合金的形式加入。尽管锰在提高合金抗拉强度方面的作用不明显，它还是能通过存在于初晶晶粒中的铝—锰颗粒相起到一些提高屈服强度的作用。锰在本发明中的主要作用是提高合金的耐腐蚀性能。锰在合金熔炼过程中能与合金中的杂质元素（如铁、镍等）形成化合物，沉淀到坩埚底部，去除杂质，消除这些元素对合金耐腐蚀性能的有害作用。锰的加入量受到其低固溶度的限制，本发明中锰的加入量为0.15~1 wt%。

铋 (Sb) : 0.01~2 wt%

本发明中的铋元素或者是以铝箔纸包裹的粉状形式加入，或者是以块状形式加入。少量的铋元素会细化初晶晶粒以及二次析出相，从而起到提高合金力学性能以及减轻热裂倾向的作用。但是，当铋含量超过2 wt%时，粗化的 Mg_3Sb_2 颗粒反而会降低力学性能。因此，本发明中铋含量应控制在0.01%~2wt%。

其它元素: 0~2 wt%

本发明中的合金中还可以进一步含有0~2 wt%的富铈混合稀土、钙、硅三者之一的某种元素。

本发明中的富铈混合稀土为市售产品，其生产厂家为包头华美稀土高科有限公司。富铈混合稀土中50%左右的是铈，其它主要成分是镧和钕。少量的稀土加入可以提高镁合金的硬度以及高温力学性能，但是过量的稀土一方面会增加成本，另一方面会产生粗化的颗粒析出相并导致力学性能及铸造性能的下降。稀土含量应控制在0~2 wt%，更理想的是限制在0~1 wt%。

钙元素的添加不仅会起到阻燃的作用，而且会提高合金的高温力学性能及蠕变抗力。然而，钙的加入会降低铸造性能并加剧合金的热裂倾向。

硅元素的添加也会提高合金的高温力学性能及蠕变抗力，但是过多的硅元素会产生粗大的 Mg_2Si 颗粒产生并导致力学性能的下降。

本发明中合金的冶炼和铸造工艺可以分为以下几步：

1) 先设定坩埚目标温度为700~750℃，开始加热；然后将各种配料放在烘箱中预热至140~200℃，同时将占目的合金总重量0.6~4 wt%的覆盖剂（可以采用镁合金常用的覆盖剂）放入烘箱中烘烤；此外，将浇铸用模具在另外的箱式炉中预热至200~400℃。

2) 当坩埚升温至280~320℃时，通入 CO_2 气体至坩埚内进行气体置换，然后在坩埚底部加入30%~50%的已烘烤的覆盖剂，再后将预热好的纯镁配料放入坩埚内。

3) 纯镁配料熔化并且等坩埚温度稳定在700~750℃后, 根据熔点由高到低依次加入预热的各种配料, 然后熔体进行搅拌约8~10分钟; 此过程中, 酌情加入剩余的已烘烤的覆盖剂, 以表面不燃为准。

4) 坩埚温度稳定在700~750℃后, 熔体静置4~6分钟, 按体积百分比, 在99~99.5%空气(或CO₂) + 0.5~1% SF₆混合气体保护下掏出表面浮渣;

5) 掏渣完毕后, 维持坩埚温度在700~750℃, 按体积百分比, 在99~99.5%空气(或CO₂) + 0.5~1% SF₆混合气体保护下浇铸成型。

本发明的热处理在很大程度上影响了合金的力学性能。本发明的合金热处理方式可分为T4(固溶处理)、T5(时效处理)、T6(固溶处理之后再加时效处理)三种, 下面分别介绍。

T4固溶处理最好在保护气氛(如氩气、99~99.5%空气(或CO₂) + 0.5~1% SF₆混合气体等)中进行, 其温度范围为340~400℃并与锌含量密切相关。一般说来, 镁合金的固溶温度应该比合金的固相线温度低10~20℃。镁—铝—锌三元合金体系的固相线温度可参考附图2。此外, 某些元素(如铈)的加入会对固相线温度产生轻微影响, 因此, 更精确的固相线温度可以通过合金的差热分析数据确定。至于T4固溶处理的时间可取为8~24小时。

T5时效处理的温度取为70~200℃, 时效处理的时间可取为8~24小时。至于T6热处理, 可以理解为T4和T5热处理的一种组合。具体地说, 是先进行T4热处理, 然后再进行T5热处理。

由于热处理改变了颗粒增强相的分布方式和数量, 因此显著影响了力学性能。一般说来, T4固溶处理的试样由于中间相重新溶入基体内, 故而会提高塑性及抗冲击性能, 但是屈服强度会有所降低。T5时效处理可以消除残余应力并在一定程度上提高力学性能。T6处理由于能重新分布二次析出相的数量和形状, 故而能显著提升合金的强度和硬度, 但是合金的塑性会有所下降。

本发明的典型合金在T6(固溶+时效)热处理后, 其室温力学性能可以达到: 抗拉强度 $\sigma_b \geq 270\text{MPa}$, 屈服强度 $\sigma_{0.2} \geq 140\text{MPa}$, 延伸率 $\delta_5 \geq 6\%$, 布氏硬度 ≥ 70 , 冲击功 $\alpha_k \geq 12\text{J}$ 。

本发明具有如下优点:

1) 本发明制备的镁合金, 兼具高强度高韧性的特性, 特别适合于轻质、高强、高韧的用材需求, 如汽车轮毂等。

2) 本发明制备的镁合金, 不仅具有优异的室温力学性能, 某些合金还具有较好的高温力学性能。

3) 本发明性价比高。所用原材料易得，成本低，适于大规模生产。

4) 本发明冶炼及铸造工艺简单稳定。本发明采用的合金化元素，不与铁质坩埚壁或者覆盖剂发生明显副反应，工艺稳定。

5) 本发明适用工艺范围广。本发明不仅适用于金属型铸造，同样适用于砂型铸造、压力铸造、挤压铸造等工艺。

附图说明

图1是Mg-Al-Zn三元合金的压力铸造性能以及实施例合金所在位置示意图。

图2是Mg-Al-Zn三元合金相图（固相表面）以及实施例合金所在位置示意图。

10 图3是本发明实施例1合金的DTA曲线。

图4是本发明实施例1合金的铸态微观组织。

图5是 Mg_3Sb_2 在T4热处理后的实施例1合金中的分布示意图，图中箭头标记处为 Mg_3Sb_2 颗粒在实施例1合金中的分布。

图6是实施例1合金在T4热处理后的微观组织。

15 图7是实施例1合金在T6热处理后的微观组织。

图8是三种合金（AM60、AZ91、实施例1）铸态的室温力学性能对比情况。

图9是三种合金（AM60、AZ91、实施例1）T6热处理态的室温力学性能对比情况。

图10是四种合金（实施例1、实施例2、实施例3、AZ91）T6热处理态的室温力学性能对比情况。

20 图11是四种合金（实施例1、实施例2、实施例3、AZ91）T6热处理态的150℃高温力学性能对比情况。

图12是三种合金（实施例4、实施例5、AZ91）T6热处理态的150℃高温力学性能对比情况。

25 具体实施方式

下面结合实施例详述本发明的高强度高韧镁合金：

实施例1

I)、合金组成

三种镁合金采用商用高纯原材料在低碳钢坩埚中制备而成。三种合金中，商用牌号AZ91和试验合金AM60均为比较例合金。三种镁合金的化学成分采用感应耦合等离子体—原子发射光谱(ICP-AES)技术进行分析。三种镁合金的化学成分见表2。

表2. 三种合金的化学成分表 (重量百分比wt %)

合金	铝	锌	锰	铈	镁
AZ91	9.00	1.03	0.29	-	平衡余量
AM60	5.92	-	0.28	-	平衡余量
实施例1	5.88	3.89	0.30	0.51	平衡余量

II)、合金冶炼及铸造

合金的冶炼在一个15公斤容量的坩埚和电阻炉中进行。坩埚和铸造用模具采用低碳钢材质。下面以实施例1为例，详细阐述合金的冶炼和铸造工艺。

1) 设定坩埚目标温度为720℃，开始加热；然后将纯镁、纯铝、铝锰中间合金、纯铈、纯锌等各种配料放在烘箱中预热至160℃，同时将占目的合金总重量2wt %的RJ-2覆盖剂 (RJ-2覆盖剂生产厂家为四川兰德高科产业有限公司，其商品牌号为ZS-MF1) 放入烘箱中烘烤；将浇铸用模具在另外的箱式炉中预热至300℃。

2) 当坩埚升温至300℃时，通入CO₂气体至坩埚内进行气体置换，然后在坩埚底部加入1/2左右的已烘烤的覆盖剂，再后将预热好的纯镁配料放入坩埚内。

3) 纯镁配料熔化并且等坩埚温度稳定在720℃后，根据熔点由高到低依次加入预热的各种配料 (纯铝、铝锰中间合金、纯铈、纯锌等)，然后熔体进行搅拌约8~10分钟；此过程中，酌情加入剩余的已烘烤的覆盖剂，以表面不燃为准。

4) 坩埚温度稳定在720℃后，熔体静置4~6分钟，按体积百分比，在99~99.5%空气 (或CO₂) + 0.5~1% SF₆混合气体保护下掏渣；

5) 掏渣完毕后，维持坩埚温度稳定在720℃，按体积百分比，在99~99.5%空气 (或CO₂) + 0.5~1% SF₆混合气体保护下浇铸成型。

AZ91以及AM60合金的冶炼和铸造工艺与AZY641类似，只是各种合金元素的加入量不同而已。

III)、合金的热处理：

三种合金的热处理均可分为T4 (固溶)、T5 (时效)、T6 (固溶+时效) 三种：

a) T4热处理: T4热处理温度可以从合金的差热分析 (DTA) 数据中推演得出。例如 (参考图3), 实施例1合金的DTA曲线表明在接近固相线的地方存在两个拐点 (377°C, 354°C)。根据实验, 实施例1合金的T4热处理温度不能超过370°C。实施例1合金的T4热处理温度为370°C, 时间为12小时。AZ91以及AM60合金的T4热处理温度为410°C, 热处理时间控制在16~24小时。T4热处理完毕的试样均采用空冷至室温。

b) T5热处理: 三种合金可以采用相同的T5热处理。T5热处理的温度控制在180°C, T5热处理的温度为16小时, 热处理完毕的试样均采用空冷至室温。

c) T6热处理: T6热处理可以看成是T4和T5热处理的组合。每种合金均先后通过上述的各自合适的T4和T5热处理即可。

IV)、微观组织表征

微观组织观察的样品其制备过程如下: 采用1000号碳化硅水磨砂纸磨平表面; 然后采用油基金刚石研磨膏机械抛光; 抛光后的样品表面采用2%浓度的硝酸酒精溶液进行腐蚀。微观组织观察在配有能谱装置的电子扫描显微镜Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX上进行。

相比于未加铈元素的合金, 实施例1合金的铸态组织其初晶晶粒及二次析出相均得到了一定程度的细化 (参考图4)。此过程的机制可以这样理解: 少量的铈元素会与镁生成熔点达1228°C的 Mg_3Sb_2 颗粒; 这些 Mg_3Sb_2 颗粒会在熔体冷却过程中优先生成, 其中的某些颗粒就会成为初生相的异质形核中心起到细化初生相的作用; 其它的 Mg_3Sb_2 颗粒会出现在不断生长的液相前沿从而跟二次相的析出发生交互作用导致更加弥散的二次析出相分布。在扫描电镜及能谱观察中, Mg_3Sb_2 颗粒不仅出现在初晶晶粒内部, 而且也出现在晶界上 (参考图5)。

图6和图7给出了不同的热处理方式导致的实施例1合金的微观组织演变。从图6中可以看出, T4热处理导致大部分的二次析出相重新溶入了初生相中, 图中残留的颗粒均是具有高熔点的颗粒 (如 Mg_3Sb_2 以及Al-Mn颗粒等)。T6热处理使得溶质元素从初生晶粒中重新析出, 并以更弥散的形式分布在晶界和晶粒内部 (参考图7)。

V)、力学性能测试

合金的室温力学拉伸性能样品参考中国国标GB 6397-86制备。样品的平行距尺寸为30×6×3 (mm)。样品的表面采用1000号碳化硅砂纸磨光。拉伸试验的应变速率为 $1.11 \times 10^{-3} S^{-1}$ 。

合金的高温 (150°C) 力学拉伸性能样品的平行距尺寸为27×5×3 (mm)。样品的表面采用1000号碳化硅砂纸磨光。拉伸试验的应变速率为 $5.55 \times 10^{-4} S^{-1}$ 。

合金的布氏硬度样品制备及实验方法参考GB231-84, 试样尺寸为15×15×5 (mm)。

合金的冲击性能样品参考中国国标GB/T 229-1994制备。样品的平行距尺寸为10×10×55 (mm), 样品为无缺口试样。

图8给出了铸态合金 (AZ91-F、AM60-F、实施例1-F) 的室温力学性能对比。图9给出了T6热处理态合金 (AZ91-T6、AM60-T6、实施例1-T6) 的室温力学性能对比。

表3 实施例1合金的室温力学性能

热处理态	屈服强度 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	延伸率 (%)	布氏硬度	冲击功 (J)
铸态	216	106	10	60	19
T4热处理	250	101	12	59	30
T5热处理	230	128	7	65	12
T6热处理	285	137	8.5	68	18

从表3中可以看出, T4热处理提高了实施例1合金的塑性; T5热处理也在一定程度上提高了力学性能。T6热处理得到了最高的屈服强度和抗拉强度, 但是与T4热处理比牺牲了一些塑性。

实施例1与AZ91合金室温力学性能对比情况见图10, 实施例1与AZ91合金的高温力学性能的对比情况见图11。可以看出, 虽然实施例1的室温综合力学性能优于AZ91, 但是高温力学性能却稍微逊色于AZ91。

实施例2

I)、合金组成

实施例2合金的化学成分见表4。

表4. 实施例2合金的化学成分表 (重量百分比wt %)

合金	铝	锌	锰	铈	镁
实施例2	6.16	5.08	0.31	0.48	平衡余量

II)、合金冶炼及铸造

参考实施例1的冶炼及铸造。不同之处在于: 两者的锌含量不同。

III)、合金的热处理:

参考实施例1的热处理。不同之处在于：根据实施例2合金的DTA数据，其固溶热处理的温度为360℃，时间为12小时；时效处理的温度为180℃，时间为16小时。

IV)、力学性能测试

参考实施例1的力学性能测试。

5

表5. 实施例2合金的室温力学性能

热处理态	屈服强度 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	延伸率 (%)	布氏硬度	冲击功 (J)
铸态	110	210	8	63	15
T6热处理	145	250	6	74	12

实施例2与AZ91合金的高温力学性能的对比情况见图11。可以看出，实施例2不仅室温综合力学性能优于AZ91，而且高温力学性能也优于AZ91。

实施例3

I)、合金组成

10

实施例3合金的化学成分见表6。

表6. 实施例3合金的化学成分表 (重量百分比wt %)

合金	铝	锌	锰	铈	镁
实施例3	5.89	6.74	0.35	0.53	平衡余量

II)、合金冶炼及铸造

参考实施例1的冶炼及铸造。不同之处在于：两者的锌含量不同。

III)、合金的热处理：

15

参考实施例1的热处理。不同之处在于：根据实施例3合金的DTA数据，其固溶热处理的温度为350℃，时间为12小时；时效处理的温度为180℃，时间为16小时。

IV)、力学性能测试

参考实施例1的力学性能测试。

表7. 实施例3合金的室温力学性能

热处理态	屈服强度	抗拉强度	延伸率	布氏硬度	冲击功
------	------	------	-----	------	-----

	(MPa)	(MPa)	(%)		(J)
铸态	115	202	6.5	67	13
T6热处理	153	260	5	77	9

实施例3与AZ91合金的高温力学性能的对比情况见图11。可以看出,实施例3不仅室温综合力学性能高于AZ91,而且高温力学性能的强度属性也优于AZ91。

实施例 4

I)、合金组成

5 实施例4合金的化学成分见表8。

表8. 实施例4合金的化学成分表 (重量百分比wt %)

合金	铝	锌	锰	铈	富铈混合 稀土	镁
实施例4	6.00	3.79	0.54	0.50	0.90	平衡余量

II)、合金冶炼及铸造

参考实施例1的冶炼及铸造。不同之处在于:实施例4合金在实施例1合金的基础上加入了少量富铈混合稀土。

10 由于混合稀土的熔点较高,因此加入配料时,要先加入富铈混合稀土,而且最好在坩埚中的熔体温度为750~800℃时加入混合稀土。

III)、合金的热处理:

参考实施例1的热处理。不同之处在于:根据实施例4合金的DTA数据,合金的热处理固溶处理温度为370℃,时间为12小时;时效处理的温度为180℃,时间为16小时。

15 IV)、力学性能测试

参考实施例1的力学性能测试。

表9 实施例4合金的室温力学性能

热处理态	屈服强度 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	延伸率 (%)	布氏硬度	冲击功 (J)
铸态	111	230	10	64	19
T6热处理	146	272	8.7	77	13

实施例4与AZ91合金的高温力学性能的对比情况见图12。可以看出，虽然实施例1的室温综合力学性能优于AZ91，但是高温力学性能却稍微逊色于AZ91。

实施例 5

I)、合金组成

5 实施例5合金的化学成分见表10。

表10. 实施例5合金的化学成分表 (重量百分比wt %)

合金	铝	锌	锰	铈	富铈混合 稀土	镁
实施例5	4.77	5.59	0.42	0.45	0.49	平衡余量

II)、合金冶炼及铸造

参考实施例 1 的冶炼及铸造。不同之处在于：参考实施例 1 的冶炼及铸造。不同之处在于：除了铝、锌含量有所不同外，实施例 5 合金中还加入了少量富铈混合稀土。

10 由于混合稀土的熔点较高，因此加入配料时，要先加入富铈混合稀土，而且最好在坩埚中的熔体温度为 750~800℃时加入混合稀土。

III)、合金的热处理：

参考实施例1的热处理。不同之处在于：根据实施例5合金的DTA数据，合金的热处理固溶处理温度为350℃，时间为12小时；时效处理的温度为180℃，时间为16小时。

15 IV)、力学性能测试

参考实施例 1 的力学性能测试。

表11 实施例5合金的室温力学性能

热处理态	屈服强度 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	延伸率 (%)	布氏硬度	冲击功 (J)
铸态	115	210	7.4	68	15
T6热处理	156	282	7.0	79	12

实施例5与AZ91合金的高温力学性能的对比情况见图12。可以看出，实施例5不仅室温综合力学性能优于AZ91，而且高温力学性能的强度属性也优于AZ91。

权 利 要 求

1、一种高强度高韧性铸造镁合金，其特征在于：按重量百分比计，用于合金化的主要元素组成如下：铝含量为3~9%；锌含量为3.5~9%；锰含量为0.15~1.0%；铈含量为0.01~2%；镁含量为平衡余量。

5 2、按照权利要求1所述的高强度高韧性铸造镁合金，其特征在于：所述铈粉可以为工业纯铈，其纯度为99.7%。

3、按照权利要求1所述的高强度高韧性铸造镁合金，其特征在于：合金中还可以进一步含有0~2 wt%的富铈混合稀土、钙、硅三者之一的某种元素。

10 4、按照权利要求1所述的高强度高韧性铸造镁合金的制备方法，其特征在于其熔炼及浇注过程如下：

1) 先设定坩埚目标温度为700~750℃，开始加热；然后将各种配料放在烘箱中预热至140~200℃，并将占目的合金总重量0.6~4%的覆盖剂放入烘箱中烘烤；此外，将浇铸用模具在另外的箱式炉中预热至200~400℃；

15 2) 当坩埚升温至280~320℃时，通入CO₂气体至坩埚内进行气体置换，然后在坩埚底部加入30%~50%的上述已烘烤的覆盖剂，再后将预热好的纯镁配料放入坩埚内；

3) 纯镁配料熔化并且等坩埚温度稳定在700~750℃后，根据熔点由高到低依次加入预热的各种配料，然后熔体进行搅拌8~10分钟；此过程中，加入剩余的已烘烤的覆盖剂，以表面不燃为准；

20 4) 坩埚温度稳定在700~750℃后，熔体静置4~6分钟，按体积百分比，在99~99.5%空气或CO₂+ 0.5~1% SF₆混合气体保护下掏出表面浮渣；

5) 掏渣完毕后，维持坩埚温度在700~750℃，按体积百分比，在99~99.5%空气或CO₂+ 0.5~1% SF₆混合气体保护下浇铸成型。

5、按照权利要求4所述的高强度高韧性铸造镁合金制备方法，其特征在于：合金采用的热处理可以分成三种：固溶处理、人工时效以及固溶处理+人工时效。

25 6、按照权利要求5所述的高强度高韧性铸造镁合金的制备方法，其特征在于：所述固溶处理的温度范围为340~400℃，固溶处理的时间为8~24小时。

7、按照权利要求5所述的高强度高韧性铸造镁合金的制备方法，其特征在于：所述人工时效的温度范围为70~200℃，处理的时间为8~24小时。

30 8、按照权利要求5所述的高强度高韧性铸造镁合金的制备方法，其特征在于：所述浇铸成型采用金属型铸造，或者采用砂型铸造、压力铸造或挤压铸造工艺。

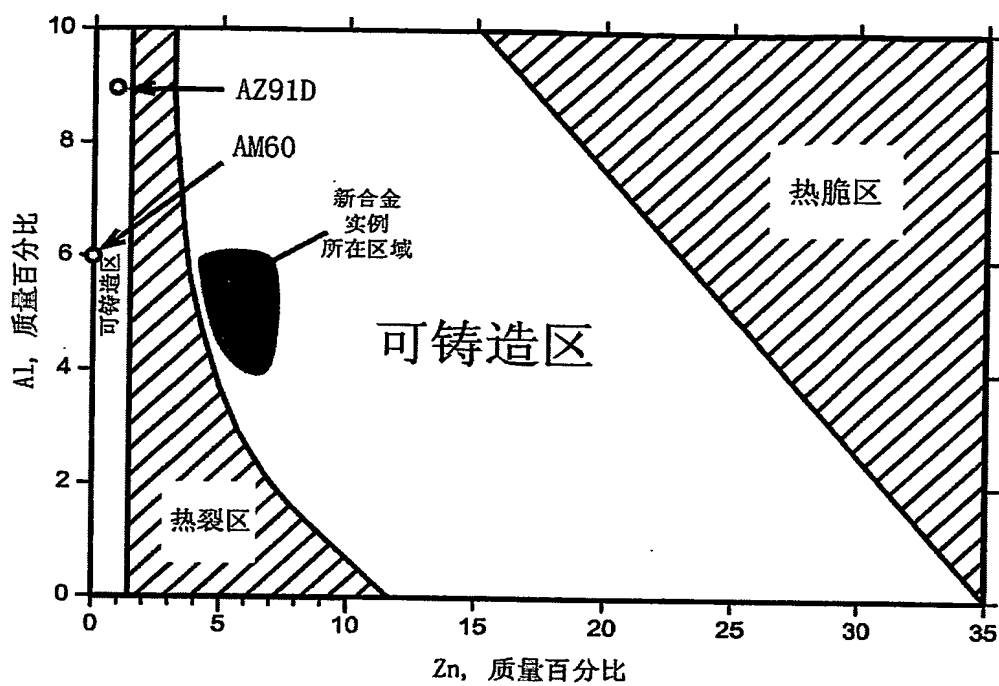


图 1

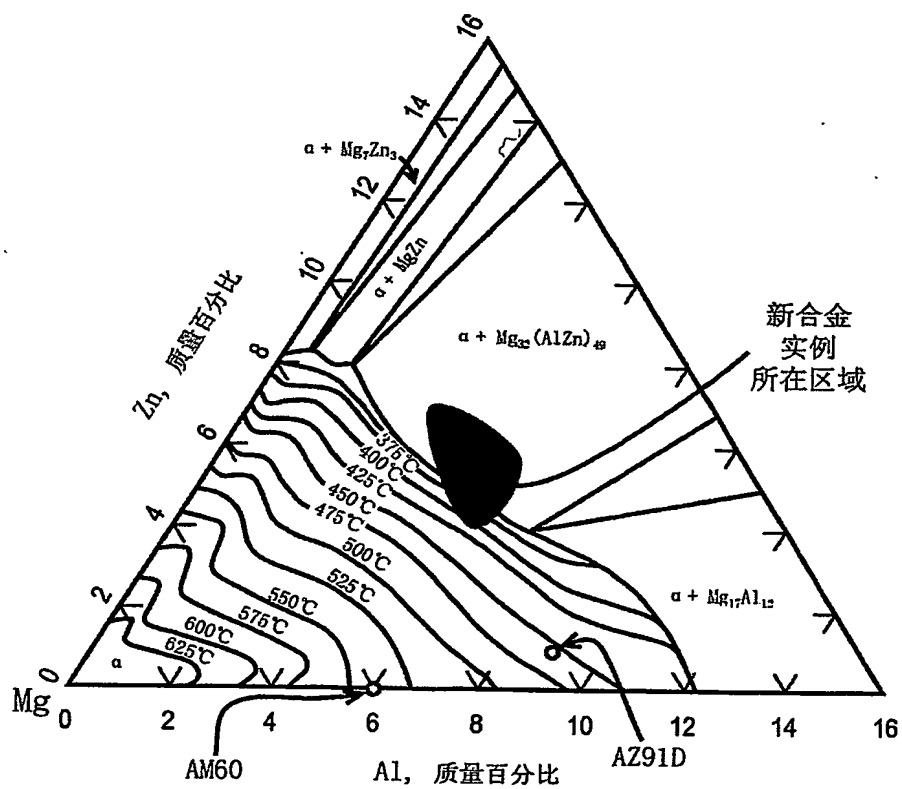


图 2

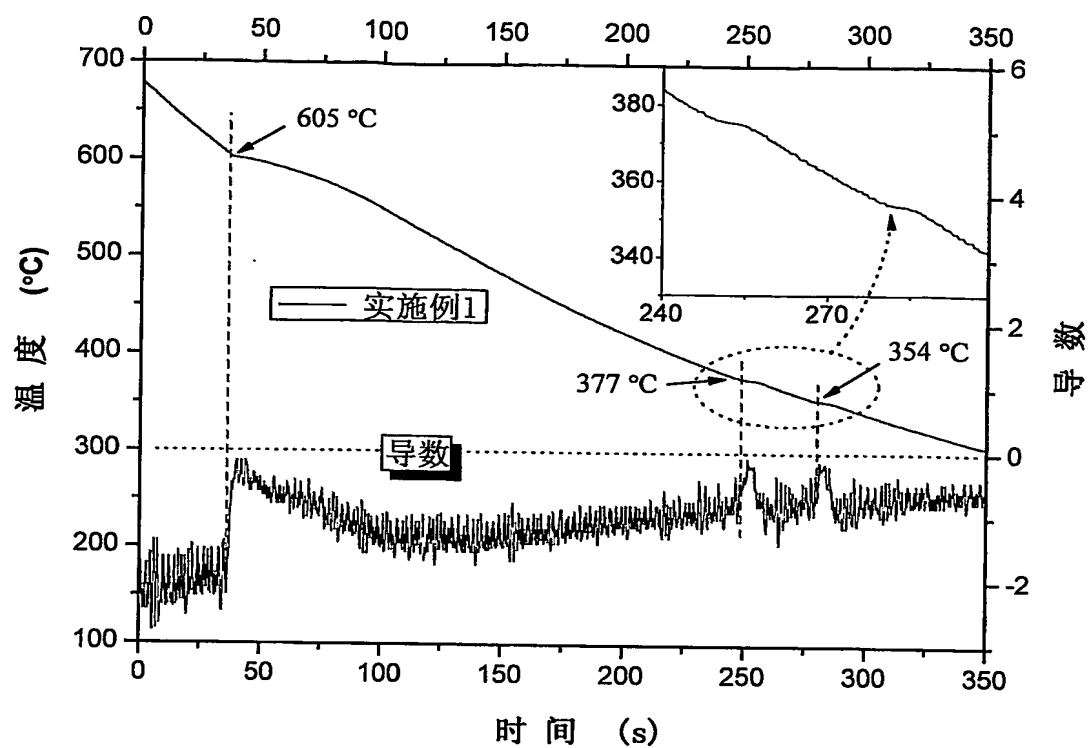


图 3

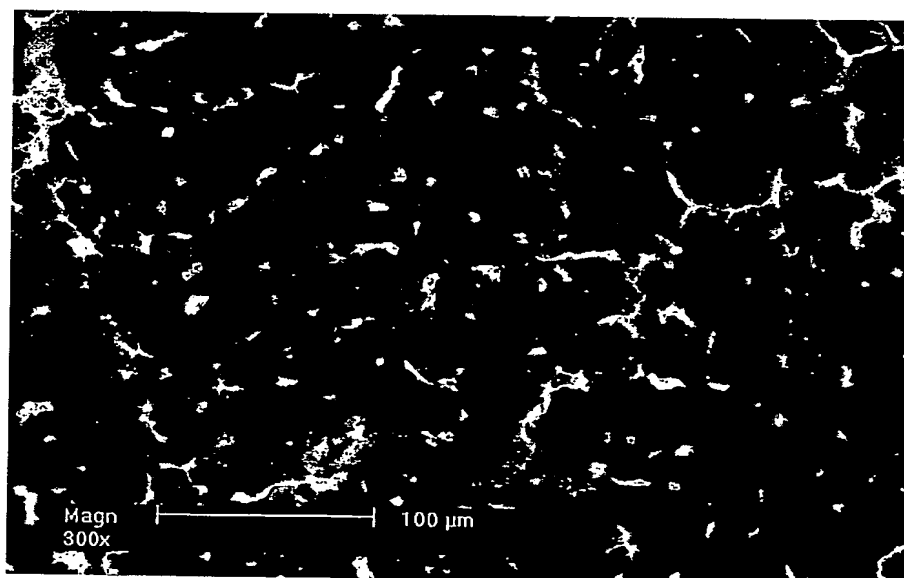


图 4

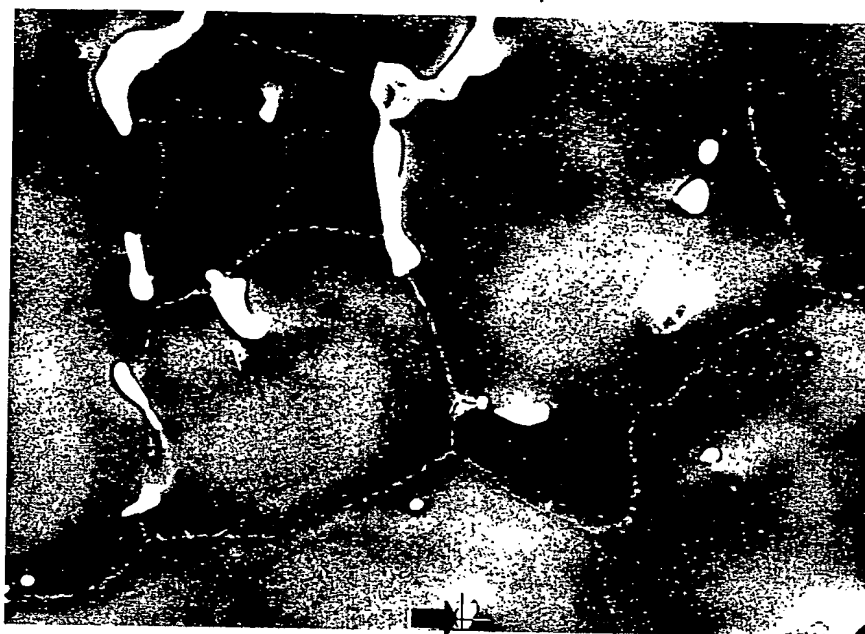


图 5

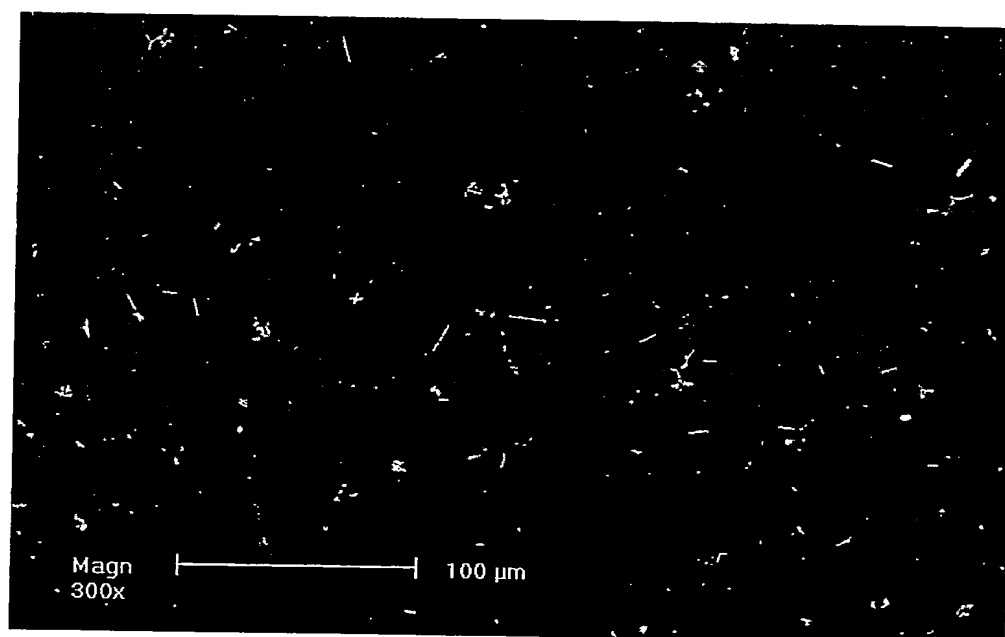


图 6

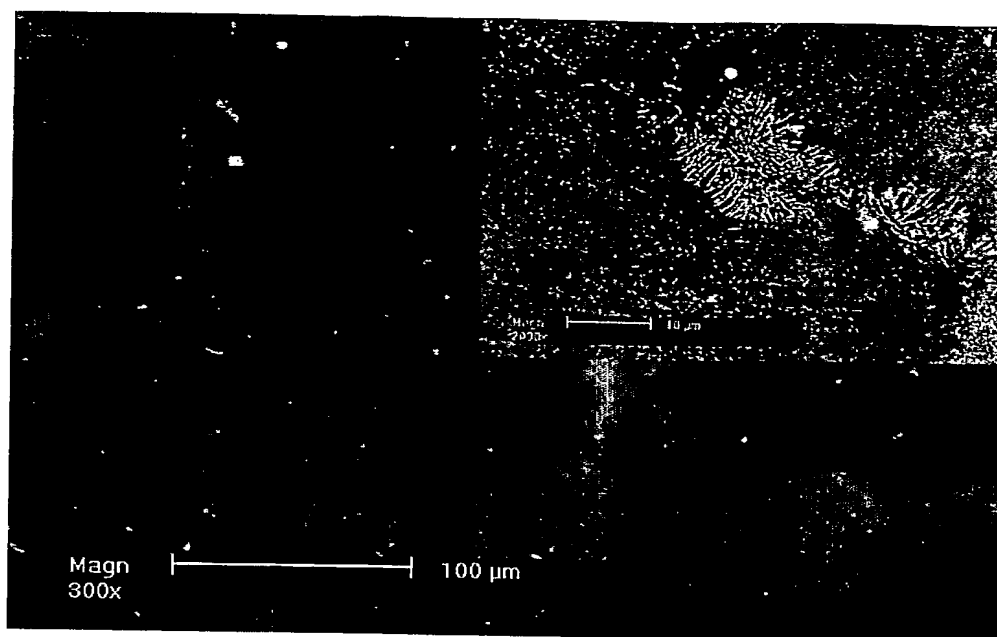


图 7

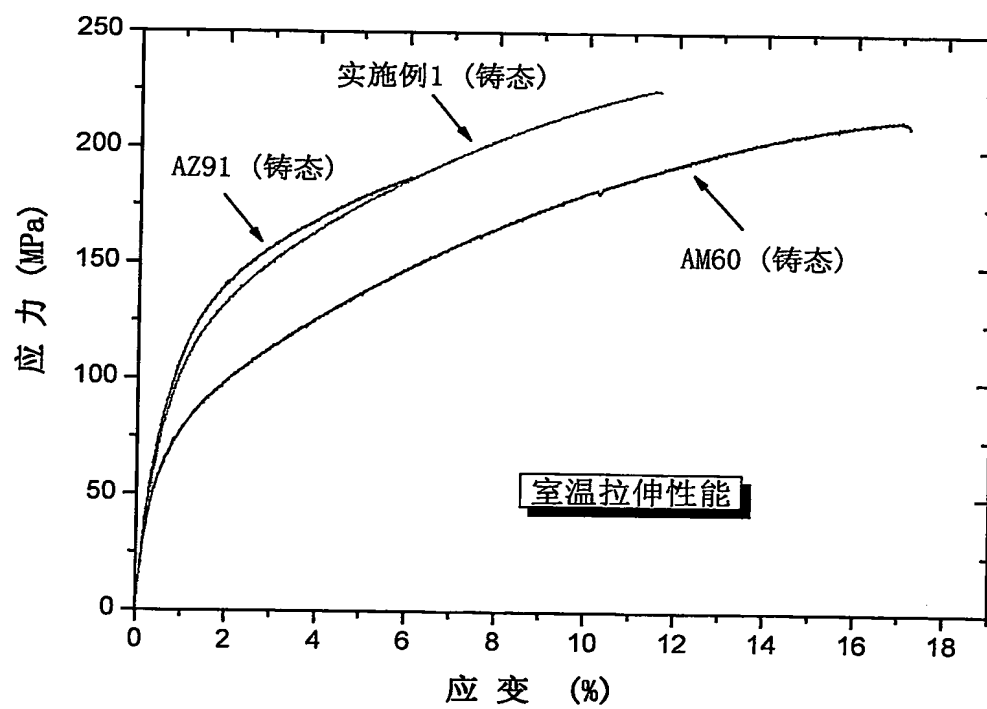


图 8

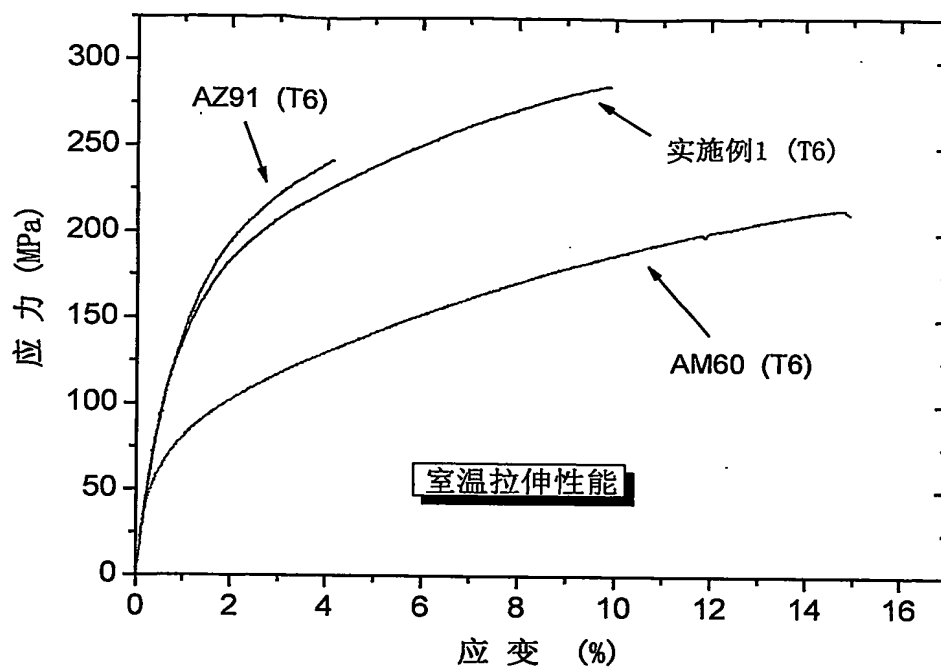


图 9

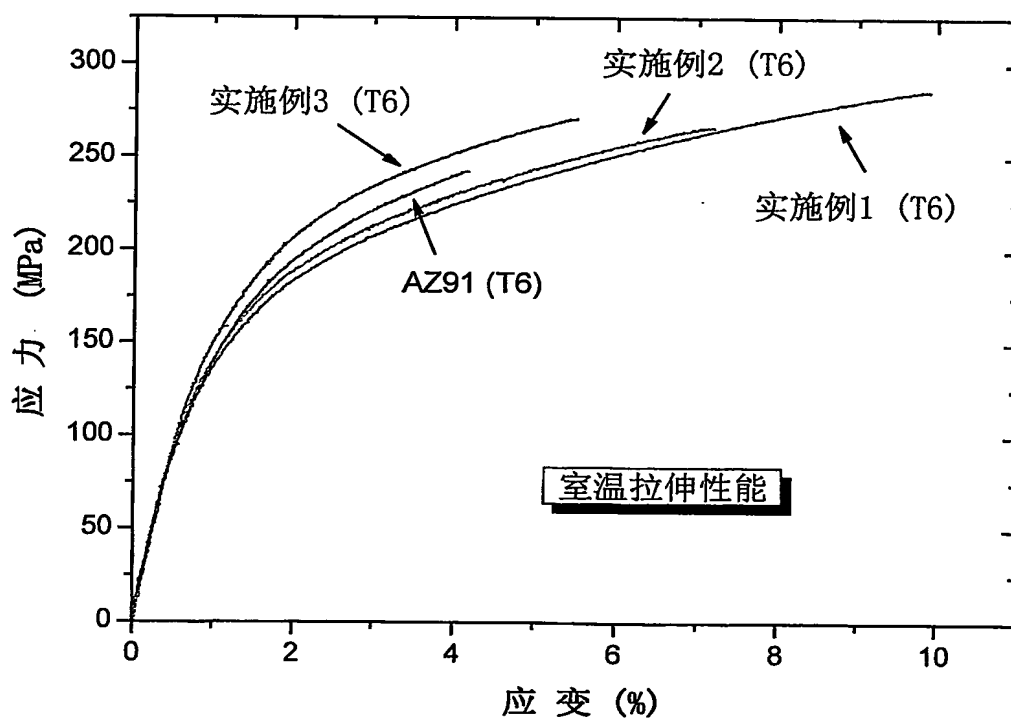


图 10

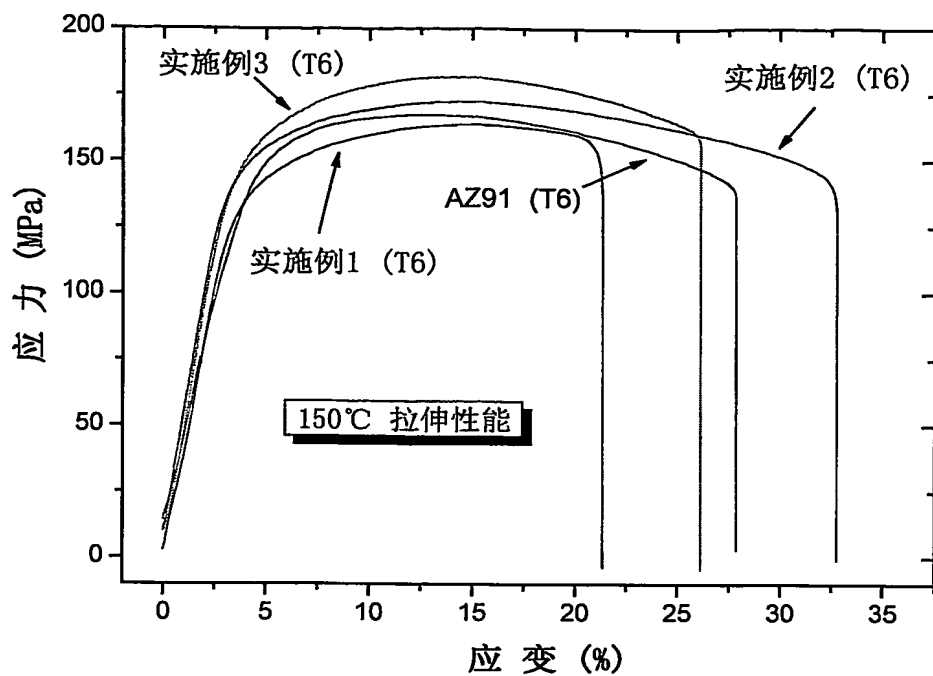


图 11

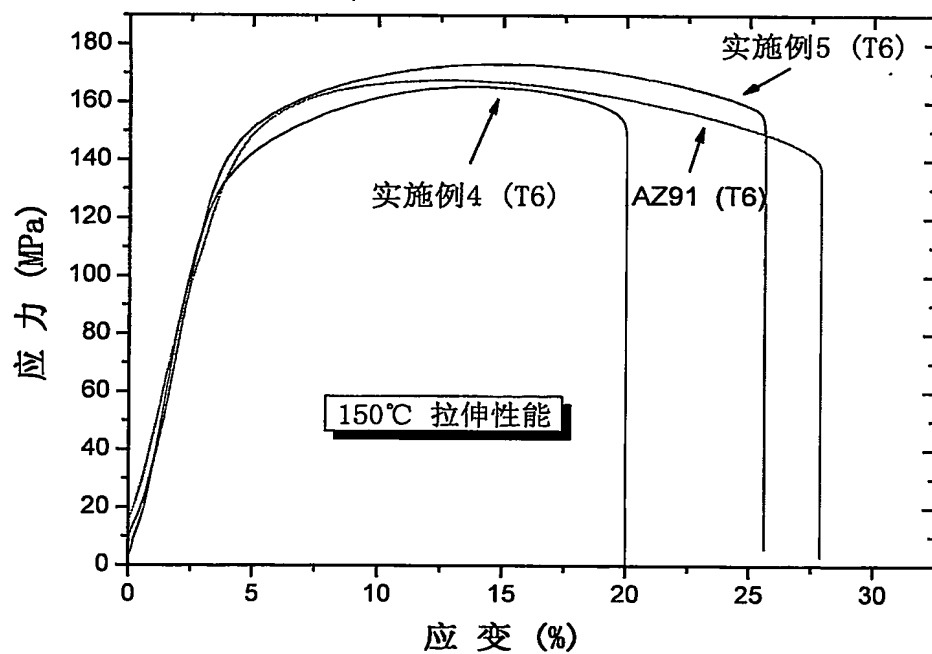


图 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2005/000479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷: C22C23/02 C22C1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁷: C22C1/00-1/06 C22B4/00-4/06 C22C23/00-23/06 C22F1/00, 1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

CN-PAT, CNKI

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, PAJ, EPODOC, CA, magnesium alloy, aluminum, heat treatment, smelting etc.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN1401804A; 12. Mar. 2003 (12. 03. 2003); description Page 2	1-3
Y	CN1210897A; 17. Mar. 1999 (17. 03. 1999); description Page 4	1-3
A	CN1412332A; 23. Apr. 2003 (23. 04. 2003)	1-8
A	JP2004263280A; 24. Sep. 2004 (24. 09. 2004)	1-8
A	US471797B1; 29. Oct. 2002 (29. 10. 2002)	1-8
A	Materials for Mechanical Engineering; Vol. 25, No. 11; Nov. 2001; Liu zili et al; "Survey of the Mg-Al Based Elevated temperature Magnesium Casting Alloys"	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01. Jul. 2005 (01. 07. 2005)

Date of mailing of the international search report

28 JUL 2005 (28. 07. 2005)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Telephone No. 86-10-62084835



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2005/000479

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A cast magnesium alloy and the manufacturing method thereof.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2005/000479

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1401804A	12. Mar. 2003 (12. 03. 2003)	None	
CN1210897A	17. Mar. 1999 (17. 03. 1999)	CA2238070C	16. Mar. 2004 (16. 03. 2004)
		EP0879898A1	25. Nov. 1998 (25. 11. 1998)
		AU6711398A	26. Nov. 1998 (26. 11. 1998)
		JP10324941A	08. Dec. 1998 (08. 12. 1998)
		US5855697A	05. Jan. 1999 (05. 01. 1999)
		CA2238070A	21. Nov. 1998 (21. 11. 1998)
		AU730893B	15. Mar. 2001 (15. 03. 2001)
		EP0879898B1	18. Jul. 2001 (18. 07. 2001)
		DE69801133E	23. Aug. 2001 (23. 08. 2001)
		JP3354098B2B2	09. Dec. 2002 (09. 12. 2002)
CN1412332A	23. Apr. 2003 (23. 04. 2003)	None	
JP2004263280A	24. Sep. 2004 (24. 09. 2004)	None	
US471797B1	29. Oct. 2002 (29. 10. 2002)	AU2002248073A1	28. Oct. 2002 (28. 10. 2002)
		WO02083964A1	24. Oct. 2002 (24. 10. 2002)
		JP2002309332A	23. Oct. 2002 (23. 10. 2002)
		US2003029526A1	13. Feb. 2003 (13. 02. 2003)
		KR2002078936A	19. Oct. 2002 (19. 10. 2002)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2005/000479

A. 主题的分类

IPC⁷: C22C23/02 C22C1/02

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC⁷: C22C1/00-1/06 C22B4/00-4/06 C22C23/00-23/06 C22F1/00 1/06

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

CN-PAT, CNKI

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, PAJ, EPODOC, CA, 镁合金, magnesium alloy, 铝, aluminum, 热处理, heat treatment, 熔炼, smelting 等。

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN1401804A; 12. 3 月 2003 (12. 03. 2003); 说明书第 2 页	1—3
Y	CN1210897A; 17. 3 月 1999 (17. 03. 1999); 说明书第 4 页	1—3
A	CN1412332A; 23. 4 月 2003 (23. 04. 2003)	1—8
A	JP2004263280A; 24. 9 月 2004 (24. 09. 2004)	1—8
A	US471797B1; 29, 10 月 2002 (29. 10. 2002)	1—8
A	机械工程材料; 第 25 卷第 3 期; 2001 年 11 月; 刘子利等; “镁铝基耐 热铸造镁合金的进展”	1—8

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇
引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引
用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了
理解发明之理论或原理的在后文件“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的
发明不是新颖的或不具有创造性“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件
结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,
要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

01. 7 月 2005 (01. 07. 2005)

国际检索报告邮寄日期

28. 7 月 2005 (28. 07. 2005)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

王琳

电话号码: (86-10)62084835



第II 栏 关于某些权利要求不能作为检索主题的意见(接第 1 页第 2 项)

按条约 17(2)(a)对某些权利要求未作国际检索报告的理由如下:

1. ☐ 权利要求:

因为它们涉及到不要求本国际检索单位进行检索的主题, 即:

2. ☐ 权利要求:

因为它们涉及到国际申请中不符合规定的要求的部分, 以致不能进行任何有意义的国际检索,
具体地说:

3. ☐ 权利要求:

因为它们是从属权利要求, 并且没有按照细则 6.4(a)第 2 句和第 3 句的要求撰写。

第III 栏 关于缺乏发明单一性时的意见(接第 1 页第 3 项)

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明, 即:

铸造镁合金及其制造方法。

1. ☐ 由于申请人按时缴纳了被要求缴纳的全部附加检索费, 本国际检索报告针对全部可作检索的权利要求。

2. ☒ 由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求进行检索, 本国际检索单位未通知缴纳任何附加费。

3. ☐ 由于申请人仅按时缴纳了部分被要求缴纳的附加检索费, 本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求。
具体地说, 是权利要求:

4. ☐ 申请人未按时缴纳被要求的附加检索费。因此, 本国际检索报告仅涉及权利要求中首次提及的发明;
包含该发明的权利要求是:

关于异议的说明: ☐ 申请人缴纳了附加检索费, 同时提交了异议书, 缴纳了异议费。

☐ 申请人缴纳了附加检索费, 同时提交了异议书, 但未缴纳异议费。

☐ 缴纳附加检索费时未提交异议书。

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2005/000479

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1401804A	12. 3 月 2003 (12. 03. 2003)	无	
CN1210897A	17. 3 月 1999 (17. 03. 1999)	CA2238070C	16. 3 月 2004 (16. 03. 2004)
		EP0879898A1	25. 11 月 1998 (25. 11. 1998)
		AU6711398A	26. 11 月 1998 (26. 11. 1998)
		JP10324941A	08. 12 月 1998 (08. 12. 1998)
		US5855697A	05. 1 月 1999 (05. 01. 1999)
		CA2238070A	21. 11 月 1998 (21. 11. 1998)
		AU730893B	15. 3 月 2001 (15. 03. 2001)
		EP0879898B1	18. 7 月 2001 (18. 07. 2001)
		DE69801133E	23. 8 月 2001 (23. 08. 2001)
		JP3354098B2B2	09. 12 月 2002 (09. 12. 2002)
CN1412332A	23. 4 月 2003 (23. 04. 2003)	无	
JP2004263280A	24. 9 月 2004 (24. 09. 2004)	无	
US471797B1	29. 10 月 2002 (29. 10. 2002)	AU2002248073A1	28. 10 月 2002 (28. 10. 2002)
		WO02083964A1	24. 10 月 2002 (24. 10. 2002)
		JP2002309332A	23. 10 月 2002 (23. 10. 2002)
		US2003029526A1	13. 2 月 2003 (13. 02. 2003)
		KR2002078936A	19. 10 月 2002 (19. 10. 2002)